

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 9 日
Date of Application:

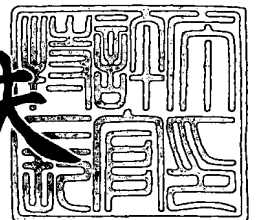
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 2 5 5 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 2 5 5 0]

出 願 人 日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 2 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 2 3 4 4 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04109

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01D 71/00

【発明の名称】 D D R 型ゼオライト膜複合体及びその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 中山 邦雄

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 谷島 健二

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 富田 俊弘

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 DDR型ゼオライト膜複合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質基体と、前記多孔質基体の少なくとも一方の表面の細孔内に配設された、DDR型ゼオライトからなる、前記多孔質基体の平均細孔径の5～50倍の厚さの基体内析出DDR型ゼオライト層とを備えてなることを特徴とするDDR型ゼオライト膜複合体。

【請求項2】 前記多孔質基体の、前記基体内析出DDR型ゼオライト層が配設された表面に、DDR型ゼオライトからなる、その厚さが $30\mu\text{m}$ 以下の基体外析出DDR型ゼオライト層をさらに備えてなる請求項1に記載のDDR型ゼオライト膜複合体。

【請求項3】 前記多孔質基体の平均細孔径が $0.05\sim 10\mu\text{m}$ である請求項1又は2に記載のDDR型ゼオライト膜複合体。

【請求項4】 1-アダマンタンアミンのシリカに対する配合割合（1-アダマンタンアミン（mol）／シリカ（mol））が $0.03\sim 0.4$ 、かつ、水のシリカに対する配合割合（水（mol）／シリカ（mol））が $20\sim 500$ となるように構成された原料溶液を形成し、得られた前記原料溶液に多孔質基体を含浸させて、水熱合成し、前記多孔質基体の少なくとも一方の表面の細孔内に、DDR型ゼオライトからなる、前記多孔質基体の平均細孔径の5～50倍の厚さの基体内析出DDR型ゼオライト層を形成することを特徴とするDDR型ゼオライト膜複合体の製造方法。

【請求項5】 前記多孔質基体の、前記基体内析出DDR型ゼオライト層が配設された表面に、DDR型ゼオライトからなる、その厚さが $30\mu\text{m}$ 以下の基体外析出DDR型ゼオライト層を形成する請求項4に記載のDDR型ゼオライト膜複合体の製造方法。

【請求項6】 前記多孔質基体として、平均細孔径が $0.05\sim 10\mu\text{m}$ のものをを用いる請求項4又は5に記載のDDR型ゼオライト膜複合体の製造方法。

【請求項7】 前記水熱合成を、 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ にて行う請求項4～6のいずれか一項に記載のDDR型ゼオライト膜複合体の製造方法。

【請求項 8】 前記原料溶液として、種結晶となる DDR 型ゼオライト粉末をさらに含んでなるものを用いる請求項 4～7 のいずれか一項に記載の DDR 型ゼオライト膜複合体の製造方法。

【請求項 9】 前記多孔質基体の表面に、種結晶となる DDR 型ゼオライト粉末を付着させて前記原料溶液に含浸させる請求項 4～7 のいずれか一項に記載の DDR 型ゼオライト膜複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、DDR 型ゼオライト膜複合体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、例えば、分子分離膜として用いた場合に、高い機械的強度を有するとともに、熱応力によるクラック等の欠陥の発生を防止することができ、かつ、十分な透過量を確保することができる DDR 型ゼオライト膜複合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ゼオライトは、触媒、触媒担体、吸着材等として利用されている。また、このようなゼオライトを薄膜状に形成したものは、その分子篩作用により、ガス分離膜や浸透気化膜等の分子分離膜として利用されている。

【0003】 ゼオライトは、その結晶構造により、LTA、MFI、MOR、AFI、FER、FAU、及びDDR型といった数多くの種類が存在する。これらの中でDDR (Deca-Dodecasil-3R) 型のゼオライトは、シリカからなる結晶で、その細孔は酸素 8 員環を含む多面体によって形成されるとともに、酸素 8 員環の細孔径は 4.4×3.6 オングストロームであることが知られている (W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Atlas of zeolite structure types, Elsevier(1996) 参照)。

【0004】 このような構造上の特徴を有するDDR型ゼオライトは、ゼオライトの中では比較的細孔径が小さいものであり、MFI、MOR、AFI、FER 及びFAU型のような他のゼオライトでは分離することが困難である二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6) といった低分子ガスを分離できる可能性を有する。

【0005】 一般的に、薄膜状に形成されたゼオライト膜は、その機械的強度が弱いために、金属やセラミックスからなる多孔質基体上にゼオライト膜を成膜させてゼオライト膜複合体を形成することによって機械的強度を向上させている。また、このようなゼオライト膜複合体は、その機械的強度が向上されるだけでなく、厚さの薄いゼオライト膜を形成することができるために、ガス分離膜として用いた場合、ゼオライト膜単体で用いた場合と比較して、分子の透過量を増加させることができる。

【0006】 しかし、このように構成されたゼオライト膜複合体は、多孔質基体とゼオライト膜との熱膨張挙動が大きく異なるため、ゼオライト合成時に用いる鋳型剤を仮焼により除去する際に、多孔質基体上のゼオライト膜にクラック等の欠陥を生じるという不都合があった。

【0007】 このため、Twente大学のVroonらは、アルミナ基体上に成膜したゼオライト膜を薄くすることにより、クラック等の欠陥の発生を抑制することができることを提案している（Journal of Membrane Science 144(1998)65-76参照）。

【0008】 また、特開平9-202615号公報においては、多孔質支持体の内部にゼオライト結晶を有するゼオライト膜及びその製造方法が開示されている。このように多孔質支持体の内部にゼオライト結晶を有する構成とすることで、ゼオライト膜の熱処理工程等における、熱応力によるクラック等の欠陥の発生を減少させることができるとしている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平9-202615号公報等において開示されたゼオライト膜は、全ての種類のゼオライトに用いることができないという問題があった。例えば、LTA型のゼオライトにおいては、多孔質支持体に形成したゼオライト膜のクラック等の欠陥を減少させることはできていない。また、多孔質支持体の材質によっても上述した効果に差があり、例えば、多孔質支持体としてアルミナを用い、ゼオライト膜にMFI型のゼオライトを用いた場合は、ゼオライト膜を数回使用しただけでクラック等の欠陥を生じる。

【0010】 また、特開平9-202615号公報に開示されたゼオライト膜は、多孔質支持体の内部に存在する原料溶液の量が重要であることから、厚さが0.5mm以上の多孔質支持体を用いられている。このように構成されたゼオライト膜複合体は、ガス分離膜として用いた場合、ゼオライト膜複合体の厚さが厚すぎるために圧力損失が大きくなり、十分なガス（分子）の透過量を確保することができないという問題があった。さらに、多孔質支持体の厚さを薄くできないため、単位体積あたりの表面積を増加することが困難という問題があった。

【0011】 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、例えば、分子分離膜として用いた場合に、高い機械的強度を有するとともに、熱応力によるクラック等の欠陥の発生を防止することができ、かつ、十分な透過量を確保することができるDDR型ゼオライト膜複合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明のDDR型ゼオライト膜複合体は、多孔質基体と、前記多孔質基体の少なくとも一方の表面の細孔内に配設された、DDR型ゼオライトからなる、前記多孔質基体の平均細孔径の5～50倍の厚さの基体内析出DDR型ゼオライト層とを備えてなることを特徴とする。

【0013】 本発明においては、前記多孔質基体の、前記基体内析出DDR型ゼオライト層が配設された表面に、DDR型ゼオライトからなる、その厚さが30 μ m以下の基体外析出DDR型ゼオライト層をさらに備えてなることが好ましい。

【0014】 また、本発明においては、前記多孔質基体の平均細孔径が0.05～10 μ mであることが好ましい。

【0015】 一方、本発明のDDR型ゼオライト膜複合体の製造方法は、1-アダマンタンアミンのシリカに対する配合割合（1-アダマンタンアミン（mol）／シリカ（mol））が0.03～0.4、かつ、水のシリカに対する配合割合（水（mol）／シリカ（mol））が20～500となるように構成された原料溶液を形成し、得られた前記原料溶液に多孔質基体を含浸させて、水熱合

成し、前記多孔質基体の少なくとも一方の表面の細孔内に、DDR型ゼオライトからなる、前記多孔質基体の平均細孔径の5～50倍の厚さの基体内析出DDR型ゼオライト層を形成することを特徴とする。

【0016】 また、本発明においては、前記多孔質基体の前記基体内析出DDR型ゼオライト層が配設された表面に、DDR型ゼオライトからなる、その厚さが30 μ m以下の基体外析出DDR型ゼオライト層を形成することが好ましい。

【0017】 また、本発明においては、前記多孔質基体として、平均細孔径が0.05～10 μ mのものをを用いることが好ましい。

【0018】 また、本発明においては、前記DDR型ゼオライト膜複合体を得るために、130～200℃で水熱合成することが好ましい。

【0019】 さらに、本発明においては、前記原料溶液として、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末をさらに含んでなるものを用いてもよく、前記多孔質基体の表面に、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を付着させて前記原料溶液に含浸させてもよい。

【0020】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について具体的に説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0021】 本発明のDDR型ゼオライト膜複合体の一の実施の形態について説明する。図1に示すように、本実施の形態のDDR型ゼオライト膜複合体1は、多孔質基体2と、DDR型ゼオライトからなるDDR型ゼオライト膜6とを備えてなるものである。このDDR型ゼオライト膜6は、多孔質基体2の一方の表面の細孔3内に配設された、多孔質基体の平均細孔径の5～50倍の厚さの基体内析出DDR型ゼオライト層5と、多孔質基体2の、基体内析出DDR型ゼオライト層5が配設された表面に配設された、その厚さが30 μ m以下の基体外析出DDR型ゼオライト層4とから構成されている。

【0022】 本実施の形態においては、例えば、多孔質基体2の平均細孔径は0.6 μ mであり、基体内析出DDR型ゼオライト層5の厚さは、多孔質基体2

の平均細孔径の10倍、つまり、 $6\mu\text{m}$ である。また、基体外析出DDR型ゼオライト層4の厚さは $7\mu\text{m}$ である。

【0023】 このように構成することによって、例えば、本実施の形態のDDR型ゼオライト膜複合体1を分子分離膜として用いた場合に、高い機械的強度を有するとともに、熱応力によるクラック等の欠陥の発生を防止することができ、かつ、十分な透過量を確保することができる。

【0024】 本実施の形態に用いられる多孔質基体2としては、アルミナ、ジルコニア、ムライト等を始めとするセラミックス、或いはガラス、ゼオライト、粘土、金属、炭素等から形成されたものを好適に用いることができる。多孔質基体2の平均細孔径は、特に限定されることはないが、 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ のものを好適に用いることができる。また、多孔質基体2は、基体内析出DDR型ゼオライト層5が形成されている領域の多孔質基体2aと、それ以外の領域の多孔質基体2bとは、同一であっても、異なってもよい。

【0025】 また、本実施の形態に用いられるDDR型ゼオライトは、シリカからなる結晶で、その細孔は酸素8員環を含む多面体によって形成されている。本実施の形態の基体外析出DDR型ゼオライト層4の形成方法は特に限定されることはないが、例えば、DDR型ゼオライトを形成するために用いられる原料溶液に多孔質基体2を含浸させて、水熱合成することで形成することができる。また、この原料溶液に多孔質基体2を含浸させる際に、多孔質基体2の細孔3内に原料溶液が浸入しているため、基体内析出DDR型ゼオライト層5を形成することができる。この際、原料溶液の濃度を、DDR型ゼオライトを形成する場合に用いる原料溶液の範囲において、比較的濃い原料溶液を用いることで、基体内析出DDR型ゼオライト層5の多孔質基体2の細孔3内への形成を促進することができる。

【0026】 また、本実施の形態においては、基体内析出DDR型ゼオライト層5の厚さを、多孔質基体2の平均細孔径の5～50倍の厚さとしているが、5～10倍の厚さとすることがさらに好ましい。基体内析出DDR型ゼオライト層5の厚さが平均細孔径の5倍未満であると、DDR型ゼオライト膜6の熱処理工程等において、熱応力によって生じるクラック等の欠陥の発生を抑制することが

できない。また、基体内析出DDR型ゼオライト層5の厚さが平均細孔径の50倍を超えると、圧力損失が大きくなりすぎるために、例えば、このDDR型ゼオライト膜複合体1を分子分離膜として用いた場合、十分な透過量を確保することができない。また、多孔質基体2の細孔3内にDDR型ゼオライトを析出させるのに時間が掛かりすぎる。

【0027】 本実施の形態においては、多孔質基体2の表面に配設された基体外析出DDR型ゼオライト層4の厚さを $30\mu\text{m}$ 以下としているが、 $10\mu\text{m}$ 以下とすることがさらに好ましい。また、DDR型ゼオライト膜複合体1に十分な厚さの基体内析出DDR型ゼオライト層5が存在する場合には、基体外析出DDR型ゼオライト層4は必ずしも必要ではない。また、基体外析出DDR型ゼオライト層4の厚さが $30\mu\text{m}$ を超えると、DDR型ゼオライト膜6の熱処理工程等において、熱応力によって生じるクラック等の欠陥が増加することがある。

【0028】 また、多孔質基体2の厚さは特に限定されることはない。

【0029】 上述した基体外析出DDR型ゼオライト層4の厚さ、及び基体内析出DDR型ゼオライト層5の厚さは、原料溶液の組成、合成温度、及び合成時間を制御することにより所望のものにすることができる。

【0030】 このように構成されたDDR型ゼオライト膜複合体1は、分子分離膜として有効に利用することができ、例えば、二酸化炭素(CO_2)とメタン(CH_4)に対して高い分離特性を有する。

【0031】 次に、本発明のDDR型ゼオライト膜複合体の製造方法の一の実施の形態について説明する。本実施の形態のDDR型ゼオライト膜複合体の製造方法は、1-アダマンタンアミンのシリカ(SiO_2)に対する配合割合(1-アダマンタンアミン(mol)/シリカ(mol))が $0.03\sim 0.4$ 、かつ、水のシリカに対する配合割合(水(mol)/シリカ(mol))が $20\sim 500$ となるように構成された原料溶液を形成し、得られた原料溶液に多孔質基体を含浸させて、水熱合成し、多孔質基体の少なくとも一方の表面の細孔内に、DDR型ゼオライトからなる、多孔質基体の平均細孔径の $5\sim 50$ 倍の厚さの基体内析出DDR型ゼオライト層を形成することを特徴とする。

【0032】 また、本実施の形態においては、多孔質基体の、基体内析出DD

R型ゼオライト層が形成された表面に、DDR型ゼオライトからなる、その厚さが $30\mu\text{m}$ 以下の基体外析出DDR型ゼオライト層を形成することが好ましい。

【0033】 このように構成することによって、例えば、分子分離膜として用いた場合に、高い機械的強度を有するとともに、熱応力によるクラック等の欠陥の発生を防止することができ、かつ、十分な透過量を確保することができるDDR型ゼオライト膜複合体を簡便、かつ低コストに製造することができる。

【0034】 上述した1-アダマンタンアミンは、基体内析出DDR型ゼオライト層と基体外析出DDR型ゼオライト層とから構成されるDDR型ゼオライト膜を形成するための鑄型剤として機能する。また、本実施の形態に用いられる原料溶液には、さらにこれ以外の添加剤を加えてもよい。

【0035】 本実施の形態に用いられる多孔質基体としては、アルミナ、ジルコニア、及びムライト等を始めとするセラミックス、或いはガラス、ゼオライト、粘土、金属、及び炭素等から形成されたものを好適に用いることができる。

【0036】 また、本実施の形態に用いられるDDR型ゼオライトは、シリカからなる結晶で、その細孔は酸素8員環を含む多面体によって形成されている。

【0037】 本実施の形態においては、1-アダマンタンアミンのシリカに対する配合割合（1-アダマンタンアミン（mol）／シリカ（mol））が0.03～0.4、かつ、水のシリカに対する配合割合（水（mol）／シリカ（mol））が20～500となるように構成されている。1-アダマンタンアミンのシリカに対する配合割合が0.03未満であると、鑄型剤の1-アダマンタンアミンが不足してDDR型ゼオライト膜を形成することが困難となるために好ましくない。一方、1-アダマンタンアミンのシリカに対する配合割合が0.4を超えると、DDR型ゼオライト膜を形成することは可能ではあるが、1-アダマンタンアミンが鑄型剤として作用するためには十分な添加量であるとともに、高価な1-アダマンタンアミンをこれ以上多量に添加することは製造コスト面において好ましくない。

【0038】 なお、製造コストを考慮しつつDDR型ゼオライト膜を形成するといった観点からは、1-アダマンタンアミンのシリカに対する配合割合が0.03～0.25とすることが好ましく、0.05～0.25とすることがさらに

好ましい。

【0039】 また、水のシリカに対する配合割合が20未満であると、原料溶液のシリカの濃度が高すぎるために緻密なDDR型ゼオライト膜を形成することが困難となるために好ましくなく、一方、水のシリカに対する配合割合が500を超えると、原料溶液のシリカの濃度が低すぎるためにDDR型ゼオライト膜を形成することが困難となるために好ましくない。なお、緻密なDDR型ゼオライト膜を形成するといった観点からは、水のシリカに対する配合割合を20～300とすることが好ましく、20～230とすることがさらに好ましい。

【0040】 上述した原料溶液の配合割合は、一般的に、DDR型ゼオライトを形成する際に用いられる原料溶液の範囲において、その濃度が濃くなるように配合されている。このような濃い濃度の原料溶液を用いることによって、多孔質基体の細孔内への基体内析出DDR型ゼオライト層の形成を促進することができる。

【0041】 また、本実施の形態の原料溶液として、上述したように構成された原料溶液に、1-アダマンタンアミンに対するエチレンジアミンの配合割合（エチレンジアミン（mol）／1-アダマンタンアミン（mol））が5～32となるようにエチレンジアミンを添加し、調製したものをを用いることが好ましい。エチレンジアミンを添加して原料溶液を調製することにより、1-アダマンタンアミンを容易に溶解することが可能となり、均一な結晶サイズ、膜厚を有するDDR型ゼオライト膜を形成することができる。

【0042】 また、本実施の形態においては、基体内析出DDR型ゼオライト層の厚さが多孔質基体の平均細孔径の5～50倍の厚さとなるように形成しているが、5～10倍の厚さとなるように形成することがさらに好ましい。基体内析出DDR型ゼオライト層の厚さが平均細孔径の5倍未満であると、DDR型ゼオライト膜の熱処理工程等において、熱応力によって生じるクラック等の欠陥の発生を抑制することができない。また、基体内析出DDR型ゼオライト層の厚さが平均細孔径の50倍を超えると、圧力損失が大きくなりすぎるために、例えば、得られたDDR型ゼオライト膜複合体を分子分離膜として用いた場合、十分な透過量を確保することができない。また、多孔質基体の細孔内にDDR型ゼオライ

トを析出させるのに時間が掛かりすぎる。

【0 0 4 3】 本実施の形態においては、多孔質基体の表面に配設された基体外析出DDR型ゼオライト層の厚さが30 μ m以下となるように形成しているが、10 μ m以下となるように形成することがさらに好ましい。また、DDR型ゼオライト膜複合体に十分な厚さの基体内析出DDR型ゼオライト層が存在する場合には、基体外析出DDR型ゼオライト層は必ずしも必要はない。また、基体外析出DDR型ゼオライト層の厚さが30 μ mを超えると、DDR型ゼオライト膜の熱処理工程等において、熱応力によって生じるクラック等の欠陥が増加する。

【0 0 4 4】 また、本実施の形態に用いられる多孔質基体の厚さは特に限定されることはない。

【0 0 4 5】 一般的に、DDR型ゼオライトを形成する際の水熱合成温度は130～200℃であるが、本実施の形態においては、多孔質基体の細孔内に基体内析出DDR型ゼオライト層が形成され易いように、150～170℃で水熱合成することが好ましい。また、水熱合成温度に限らず、原料溶液の組成、及び合成時間を制御することによっても、基体外析出DDR型ゼオライト層の厚さ、及び基体内析出DDR型ゼオライト層の厚さの制御を行うことができる。

【0 0 4 6】 また、本実施の形態においては、原料溶液として、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末をさらに含んでなるものを用いる。このDDR型ゼオライト粉末は、DDR型ゼオライト膜の形成を補助する。このように原料溶液にDDR型ゼオライト粉末を分散させる方法としては、一般的な攪拌方法を採用すればよいが、超音波処理等の方法を採用してもよく、均一に分散させることにより、より緻密で均一な膜厚のDDR型ゼオライト膜を形成することができる。

【0 0 4 7】 また、本実施の形態においては、原料溶液に、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を分散させることに代えて、多孔質基体の表面に、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を付着させて原料溶液に含浸させてもよい。このように構成することによって、均一かつ十分な膜厚を有するDDR型ゼオライト膜を形成することができる。

【0 0 4 8】 ここで、「DDR型ゼオライト粉末を多孔質基体上に付着させる」とは、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を多孔質基体のDDR型ゼオライ

ト膜が形成されるべき表面上に接して配されている状態とすることを意味し、強固に接着されている必要はない。また、DDR型ゼオライト粉末を多孔質基体上に付着させるためには、例えば、DDR型ゼオライト粉末を水に分散させ、適当な濃度の分散液を調製し、この適当な量を多孔質基体のDDR型ゼオライト膜が形成されるべき面に塗布すればよい。塗布方法としては、滴下法、ディップ法、スピコート法、印刷法等を目的に応じて選択できる。

【0049】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0050】 (DDR型ゼオライト粉末 (種結晶) の製造)

M. J. den Exter, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Studies in Surface Science and Catalysis* vol.84, Ed. by J. Weitkamp et al., Elsevier(1994)1159-1166に記載のDDR型ゼオライトを製造する方法に従って、結晶サイズが約 $100\text{ }\mu\text{m}$ であるDDR型ゼオライト粉末を製造した。これを $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉末に粉砕し種結晶として使用した。

【0051】 (実施例1)

フッ素樹脂製の 100 ml 広口瓶に 6.01 g のエチレンジアミン (和光純薬工業 (株) 製) を入れた後、 0.95 g の1-アダマンタンアミン (片山化学工業 (株) 製) を加え、1-アダマンタンアミンの沈殿が残らないように溶解した。別のビーカーに 43.41 g の水を入れ、 10.01 g の30重量%シリカゾル (日産化学 (株) 製 商品名: スノーテックスS) を加えて軽く攪拌した後、これをエチレンジアミンと1-アダマンタンアミンを混ぜておいた広口瓶に加えて強く振り混ぜ、原料溶液を調製した。このとき、1-アダマンタンアミンのシリカ (SiO_2) に対する配合割合 (1-アダマンタンアミン (mol) / シリカ (mol)) は 0.125 、水のシリカに対する配合割合 (水 (mol) / シリカ (mol)) は 56 、エチレンジアミンの1-アダマンタンアミンに対する配合割合 (エチレンジアミン (mol) / 1-アダマンタンアミン (mol)) は 16 であった。

【0052】 多孔質基体として、平均細孔径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ であるアルミナ多孔

体（日本ガイシ（株）製）を、直径 15 mm ϕ \times 厚さ 1.5 mm の円盤状に加工した多孔質基体を用意した。DDR 型ゼオライト粉末を種結晶とし、これを水に加えて濃度が 1 mg/ml の分散液を調製し、これを多孔質基体の片面に塗布した。この多孔質基体を、内容積 100 ml のフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器内に垂直に立て、原料溶液に水没させた状態とした。この耐圧容器を内温 160 $^{\circ}$ C に調整した乾燥機に入れ、48 時間、水熱合成を行い、多孔質基体の表面に基体外析出ゼオライト層が付着され、多孔質基体の基体外析出ゼオライト層が配設された表面の細孔内に、基体内析出 DDR 型ゼオライト層が形成された DDR 型ゼオライト膜複合体を形成した。

【0053】 水熱合成後、DDR 型ゼオライト膜複合体を水洗、乾燥した後、大気中、電気炉で 800 $^{\circ}$ C まで 0.1 $^{\circ}$ C/min の速度で昇温して 4 時間保持後、1 $^{\circ}$ C/min の速度で室温まで冷却して、鑄型剤である有機分子を伴わない DDR 型ゼオライト膜複合体を形成した。

【0054】 次に、得られた DDR 型ゼオライト膜複合体を構成する多孔質基体上に配設されたゼオライト膜の結晶相を X 線回折で調べることにより結晶相の評価を行ったところ、DDR 型ゼオライトと多孔質基体の回折ピークが検出され、多孔質基体上に配設されたゼオライト膜が DDR 型ゼオライト膜であることが確認された。

【0055】 なお、X 線回折における「DDR 型ゼオライトの回折ピーク」とは、International Center for Diffraction Data (ICDD) 「Powder Diffraction File」に示される Deca-dodecasil 3R に対応する No. 38-651、又は 41-571 に記載される回折ピークを意味する。また、これを電子顕微鏡で観察したところ、厚さが 7 μ m の緻密な基体外析出 DDR 型ゼオライト層が多孔質基体上に形成されていた。また、多孔質基体の基体外析出 DDR 型ゼオライト層が配設された表面の細孔内に、DDR 型ゼオライトからなる、厚さが 6 μ m の基体内析出 DDR 型ゼオライト層が形成されていた。なお、図 2 及び図 3 は、実施例 1 において作製した DDR 型ゼオライト膜複合体の形状を示す電子顕微鏡写真であり、図 2 は DDR 型ゼオライト膜複合体の断面、図 3 は DDR 型ゼオライト膜複合体の表面における形状を示す。

【0056】（実施例 2～11、比較例 1～5）

原料溶液の組成比、原料溶液の量、熱処理条件、及び多孔質基体の形状を変えたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、DDR 型ゼオライト膜複合体の形成を試みた。多孔質基体としては、実施例 1 で使用した円盤状のもの、及び外径 17 mm ϕ \times 厚さ 2.5 mm のチューブ状に加工したものを用意した。形成された DDR 型ゼオライト膜の評価は、実施例 1 の場合と同じく X 線回折により行い、基体外析出 DDR 型ゼオライト層の厚さ、及び基体内析出 DDR 型ゼオライト層の厚さは電子顕微鏡での観察により測定した。原料溶液の組成割合（1-アダマンタンアミン（mol）／シリカ（mol）、エチレンジアミン（mol）／シリカ（mol）、及びエチレンジアミン（mol）／1-アダマンタンアミン（mol））、基体形状、熱処理条件（温度、時間）、形成された基体外析出 DDR 型ゼオライト層の厚さ、及び基体内析出 DDR 型ゼオライト層の厚さを表 1 に示す。

【0057】

【表 1】

	1-アダマンタンアミン /シリカ (モル比)	エチレンジアミン /1-アダマンタンアミン (モル比)	水/シリカ (モル比)	水熱合成温度 (°C)	水熱合成時間 (時間)	多孔質基 体の形状	多孔質基体の 平均孔径 (μm)	基体外析出 DDR型ゼオライト層の厚さ (μm)	基体内析出 DDR型ゼオライト層の厚さ (μm)	100°Cでの CO_2/CH_4 分離係数
実施例1	0.125	16	56	160	48	円盤	0.6	7	6	226
実施例2	0.0625	16	28	160	48	円盤	0.6	10	5	174
実施例3	0.25	16	112	160	48	円盤	0.6	5	3	46
実施例4	0.0625	16	56	160	48	円盤	0.6	5	3	132
実施例5	0.25	32	112	160	72	円盤	0.6	3	3	66
実施例6	0.25	16	224	160	72	円盤	0.6	5	5	59
実施例7	0.5	16	224	160	72	円盤	0.6	7	6	383
実施例8	0.125	16	56	160	72	チューブ	0.6	9	5	78
実施例9	0.125	16	56	160	72	チューブ	0.6	10	5	57
実施例10	0.25	8	112	160	48	円盤	0.6	13	3	4
実施例11	0.125	16	112	160	48	円盤	0.6	5	3	3
比較例1	0.25	16	224	160	48	円盤	0.6	2	2	1
比較例2	0.5	16	224	160	48	円盤	0.6	3	2	1
比較例3	0.25	32	112	160	48	円盤	0.6	膜化せず	0	1
比較例4	0.25	32	224	160	72	チューブ	0.6	5	2	3
比較例5	0.25	32	224	160	72	チューブ	0.6	5	2	1

【0058】 (ガス透過試験)

実施例 1～11、比較例 1～5 で作製した DDR 型ゼオライト膜複合体を用いてガス透過試験を行った。

【0059】 図 4 は、ガス透過試験に使用するガス透過試験装置 20 の構成を説明する模式図であり、アルミナ製の測定管 11（内径 15 mm ϕ ）の先端部に、DDR 型ゼオライト膜複合体 12 を取り付け、これを管状炉 13 の炉芯管 14（内径 25 mm ϕ ）に入れ、測定管 11 の内側に内径 6 mm ϕ の石英管 15 を DDR 型ゼオライト膜複合体 12 の近傍まで通して三重管構造とした状態を示している。このように構成されたガス透過試験装置の炉芯管 14 内に、炉芯管 14 とバルブ 22 によって仕切ることができるガス導入口 23 から、メタン（ CH_4 ）及び二酸化炭素（ CO_2 ）の混合ガスを直接導入した。混合ガスの導入速度は、多孔質基体の形状が、円盤状の場合は 50 ml/min とし、チューブ状の場合は 100 ml/min とした。

【0060】 測定管 11 の内側の石英管 15 には DDR 型ゼオライト膜複合体 2 を透過したガスを回収するためのヘリウムガス（スイープガス、円盤状基体では 100 ml/min、チューブ状基体では 200 ml/min）を流した。この状態で管状炉 13 を試験温度（100℃）に昇温し、1 時間以上放置して定常状態とした。DDR 型ゼオライト膜複合体 12 を透過したガスを含む回収ガスを分取し、ガスクロマトグラフにて分析を行い、メタン及び二酸化炭素ガスの透過率（ $\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ）を評価した。100℃での CO_2/CH_4 の分離係数を表 1 に示す。 CO_2/CH_4 の分離係数 α は、下記式（1）により算出した。

【0061】

【数 1】

$$\alpha = (Q_A/Q_B) / (P_A/P_B) \cdots (1)$$

【0062】 前記式（1）において、 Q_A は CO_2 の透過率（ $\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ）、 Q_B は CH_4 の透過率（ $\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ）、 P_A は試験ガス中の CO_2 の分圧（Pa）、及び P_B は試験ガス中の CH_4 の分圧（Pa）を示す。

【0063】（考察）

表 1 に示す結果から明らかな通り、原料溶液の組成を、1-アダマンタンアミンのシリカに対する配合割合に関しては 0.03~0.5 の範囲内、エチレンジアミンの 1-アダマンタンアミンに対する配合割合に関しては 5~35 の範囲内、水のシリカに対する配合割合に関しては 20~500 の範囲内に調整し、基体内析出 DDR 型ゼオライト層の厚さが、本実施例に用いられた多孔質基体の平均細孔径 ($0.6 \mu\text{m}$) の 5 倍 ($3 \mu\text{m}$) 以上の厚さであり、 100°C での CO_2/CH_4 分離係数が 2 以上の、ガス分離膜として用いることのできる DDR 型ゼオライト膜複合体を製造することができた (実施例 1~11)。

【0064】 表 1 に示す結果から明らかな通り、厚さが $3 \mu\text{m}$ 以上の基体内析出 DDR 型ゼオライト層を有する DDR 型ゼオライト膜複合体は、 100°C での CO_2/CH_4 分離係数が 2 以上であり、特に、厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上の基体内析出 DDR 型ゼオライト層が形成された DDR 型ゼオライト膜複合体は、 100°C での CO_2/CH_4 分離係数が 50 以上であり、ガス分離膜として好適に用いることができるものであった (実施例 1、2、6~9)。なお、基体内析出 DDR 型ゼオライト層の厚さが厚くなるにつれて分子の透過速度が遅くなるために、平均細孔径が $0.6 \mu\text{m}$ の多孔質基体を用いた場合の基体内析出 DDR 型ゼオライト層の厚さは $3 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましいといえる。

【0065】 厚さが $3 \mu\text{m}$ 以上の基体内析出 DDR 型ゼオライト層を有する実施例 1~11 の DDR 型ゼオライト膜複合体は、 100°C での CO_2/CH_4 分離係数が高いことから、鑄型剤を除去する熱処理 (仮焼) 後も、クラック等の欠陥の発生が抑制されていることが推測できる。図 5 は、DDR 型ゼオライト、及びアルミナの熱膨張挙動を示すグラフである。図 5 に示すように、DDR 型ゼオライトとアルミナとの熱膨張挙動が大きく異なっている。このことから、基体内析出 DDR 型ゼオライト層の厚さが平均細孔径の 5 倍未満、つまり、DDR 型ゼオライト層が $3 \mu\text{m}$ 未満の場合には、DDR 型ゼオライトとアルミナ基体との熱膨張挙動の差が大きいため、熱処理によって欠陥が発生し、比較例 1~5 のように、分子分離能が低下すると推測できる。一方、基体内析出 DDR 型ゼオライト層の厚さが $3 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上の場合には、基体内析出 DDR 型ゼオライト層が DDR 型ゼオライト膜とアルミナ基体 (多孔質基体) との熱膨張挙

動の差を緩和し、熱処理後の欠陥の発生を抑制していると推測できる。

【0066】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のDDR型ゼオライト膜複合体によって、例えば、分子分離膜として用いた場合に、高い機械的強度を有するとともに、十分な透過量を確保することができるDDR型ゼオライト膜複合体を提供することができる。また、本発明のDDR型ゼオライト膜複合体の製造方法によって、上述したDDR型ゼオライト膜複合体を簡便、かつ低コストに製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一の実施の形態のDDR型ゼオライト膜複合体を模式的に示す断面図である。

【図2】 実施例1において作製したDDR型ゼオライト膜複合体の断面形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図3】 実施例1において作製したDDR型ゼオライト膜複合体の表面形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】 ガス透過試験に使用するガス透過試験装置の構成を模式的に示す説明図である。

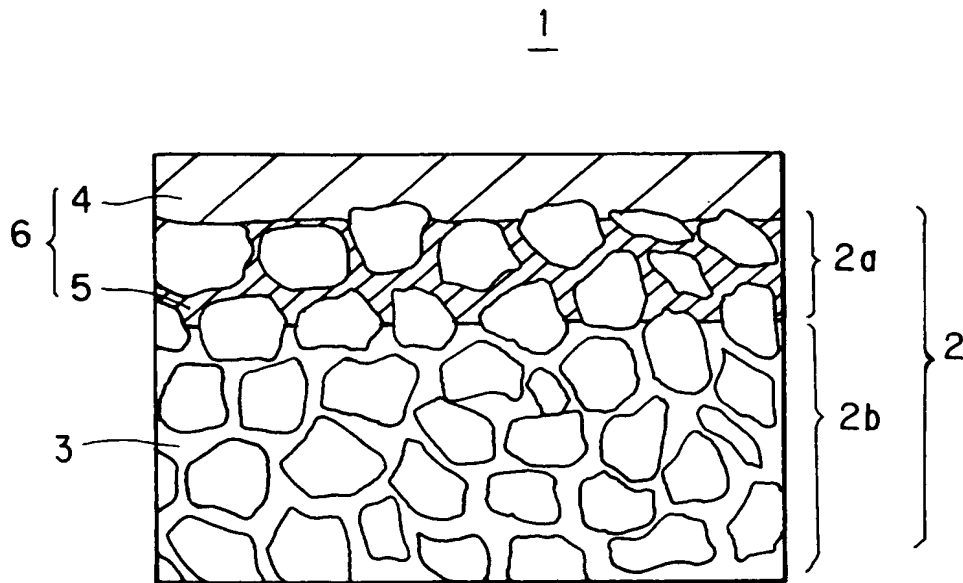
【図5】 DDR型ゼオライト、及びアルミナの熱膨張挙動を示すグラフである。

【符号の説明】

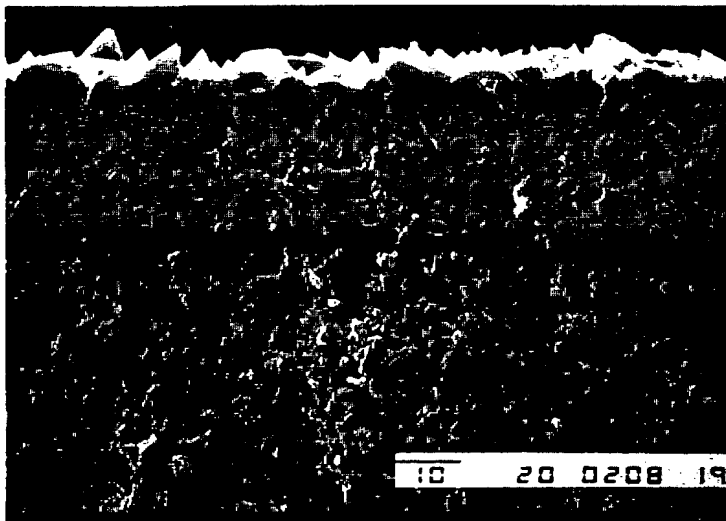
1…DDR型ゼオライト膜複合体、2…多孔質基体、3…細孔、4…基体外析出DDR型ゼオライト層、5…基体内析出DDR型ゼオライト層、6…DDR型ゼオライト膜、11…測定管、12…DDR型ゼオライト膜複合体、13…管状炉、14…炉芯管、15…石英管、20…ガス透過試験装置、22…バルブ、23…ガス導入口。

【書類名】 図面

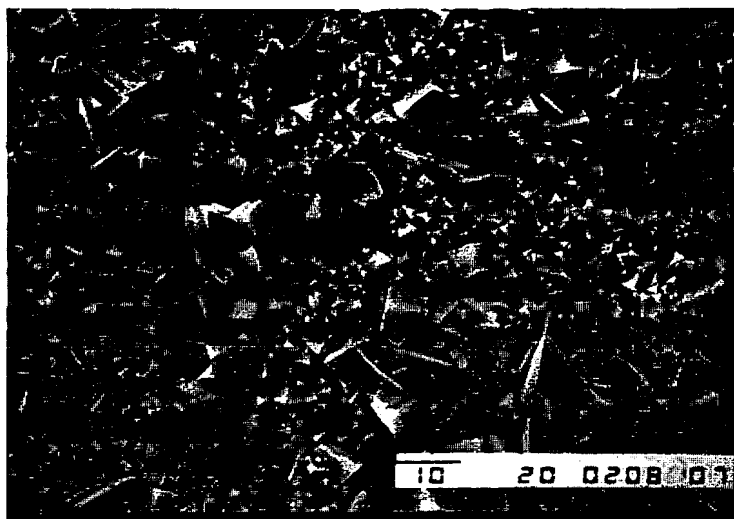
【図 1】



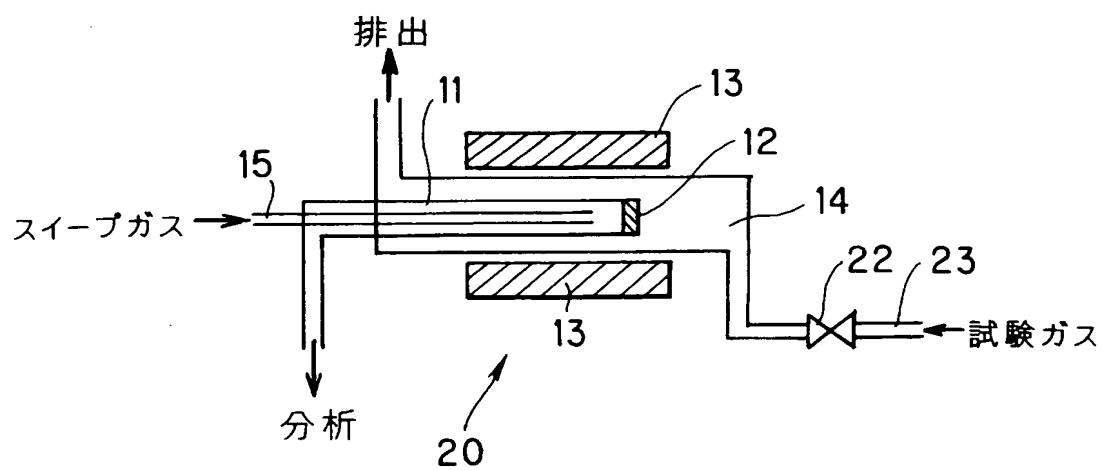
【図 2】



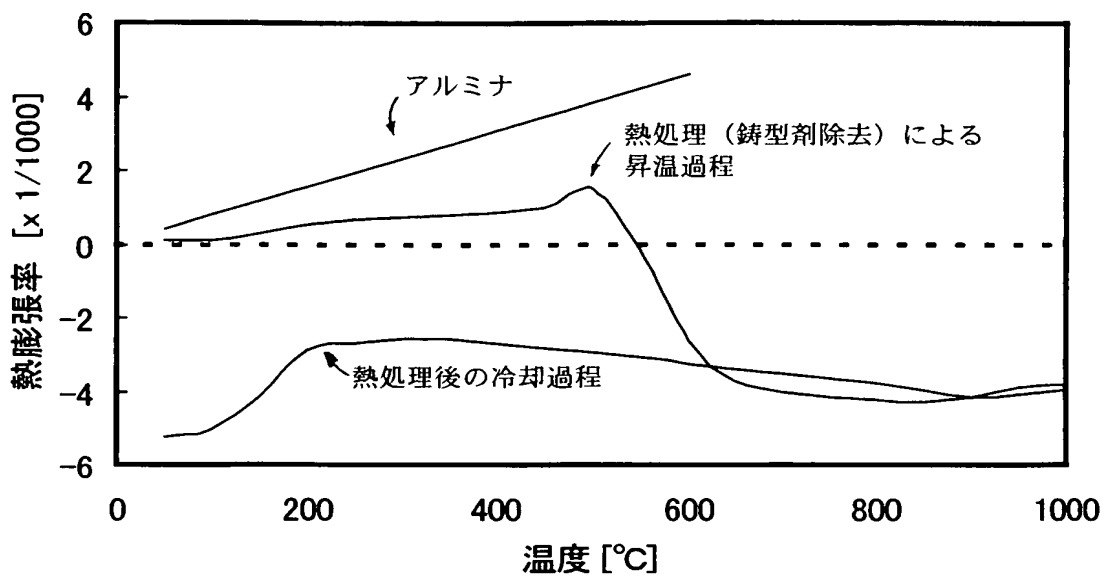
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 例えば、分子分離膜として用いた場合に、高い機械的強度を有するとともに、熱応力によるクラック等の欠陥の発生を防止することができ、かつ、十分な透過量を確保することができる D D R 型ゼオライト膜複合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔質基体 2 と、多孔質基体 2 の一方の表面の細孔 3 内に配設された、D D R 型ゼオライトからなる、多孔質基体の平均細孔径の 5 ～ 5 0 倍の厚さの基体内析出 D D R 型ゼオライト層 5 とを備えてなることを特徴とする D D R 型ゼオライト膜複合体 1。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 3 2 5 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 0 6 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
氏 名	日本碍子株式会社